

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119018

(P2000-119018A)

(43)公開日 平成12年4月25日(2000.4.25)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 G 9/02		C 0 1 G 9/02	A 4 G 0 4 7
			B 4 J 0 3 7
C 0 9 C 1/04		C 0 9 C 1/04	4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/32		C 0 9 D 5/32	
C 0 9 K 3/00	1 0 4	C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 21 頁)			

(21)出願番号 特願平10-293458

(22)出願日 平成10年10月15日(1998.10.15)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 武田 光生

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 久保 貴文

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化亜鉛系粒子、その製造方法および用途

(57)【要約】

【課題】 紫外線遮蔽性または熱線遮蔽性に優れた新規な酸化亜鉛系粒子、その製造方法および用途を提供する。

【解決手段】 酸化亜鉛系粒子は、3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、MdをZnに対し0.1~20原子%含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた紫外線透過端 $T_{UV}$ が、 $T_{UV} \geq 370 \text{ nm}$ を満足することを特徴とする。別の酸化亜鉛系粒子は、3価および/または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、MdをZnに対し0.1~20原子%含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた波長1000nmでの反射率を $R(1000)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(1000)/R(\lambda_{max}) < 0.8$ を満足することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】3 価および／または 4 価をとる金属元素（Md）と Zn とを金属成分とし X 線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、Md を Zn に対し 0.1～20 原子％含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた紫外線透過端  $T_{uv}$  が、 $T_{uv} \geq 370 \text{ nm}$  を満足することを特徴とする、酸化亜鉛系粒子。

【請求項 2】3 価および／または 4 価をとる金属元素（Md）と Zn とを金属成分とし X 線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、Md を Zn に対し 0.1～20 原子％含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた波長 1000 nm での反射率を  $R(1000)$  とし、波長 380～780 nm での最大反射率を  $R(\lambda_{max})$  としたとき、 $R(1000)/R(\lambda_{max}) < 0.8$

を満足することを特徴とする、酸化亜鉛系粒子。

【請求項 3】2 つの格子面（100）および（002）に対して、シェラー法（コーシー関数近似）を用いて、\*

$$Zn(O)_x(OCOR)_x(OH)_y(OR')_z \quad (I)$$

（但し、R は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも 1 種；R' は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも 1 種；k、x、y および z は、 $k = (2 - x - y - z) / 2$ 、 $x + y + z \leq 2$ 、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq z < 2$  を満たす。）

【請求項 6】前記析出後の粒子を、金属カルボン酸塩および金属アルコキシドより選ばれた少なくとも 1 種の表面処理剤で表面処理する、請求項 5 に記載の酸化亜鉛系粒子の製造方法。

【請求項 7】請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを含み、前記 2 者の固形分合計量に対する酸化亜鉛系粒子の割合が 0.1～99 重量％である、酸化亜鉛系粒子含有組成物。

【請求項 8】請求項 7 に記載の酸化亜鉛系粒子含有組成物から得られる塗膜を基材の表面に形成してなる塗装体。

【請求項 9】請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の酸化亜鉛系粒子および溶媒を含む液を基材表面に塗布、加熱することにより薄膜形成してなる、塗装体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な酸化亜鉛系粒子、その製造方法および用途に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、導電性や熱線遮蔽性を有する酸化亜鉛系粒子が知られており、導電性塗料や、熱線遮蔽性塗料への応用が提案されている。しかし、これらの粒子は、いずれも、酸化亜鉛に導電性や熱線遮蔽性を付

\* 垂直方向の結晶子の大きさ  $D_s(hkl)$  を求めたとき、

$$D_s(002)/D_s(100) < 1.5$$

を満足する、請求項 1 または 2 に記載の酸化亜鉛系粒子。

【請求項 4】金属カルボン酸塩および金属アルコキシドより選ばれた少なくとも 1 種の表面処理剤で表面処理されてなる、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の酸化亜鉛系粒子。

【請求項 5】亜鉛化合物および／またはその加水分解縮合物と、3 価および／または 4 価をとる金属元素（Md）の化合物および／またはその加水分解縮合物と、アルコールとを混合して得られる溶液から酸化亜鉛系粒子を析出させる、酸化亜鉛系粒子の製造方法において、前記溶液は、亜鉛化合物として下記一般式（I）で示される化合物が用いられ、Md が Zn に対し 0.1～20 原子％となり、水分量が Zn に対しモル比で 4 以下になるように調製されていることを特徴とする、酸化亜鉛系粒子の製造方法。

与するために、3 B 族または 4 B 族金属元素をドーブして製造されるが、その結果、酸化亜鉛系粒子が本来有する物性である紫外線遮蔽性が低下するという問題があった。

【0003】本発明者は、この問題を解決するために、3 B 族または 4 B 族金属元素を含有する酸化亜鉛系粒子を製造した（特開平 8-253317 号公報参照）。この粒子は高い熱線遮蔽性を有し、紫外線遮蔽性の問題は若干改善される。しかしながら、この粒子を塗料等に配合した場合、塗膜を厚くしたり、塗料に含まれる酸化亜鉛系粒子の量を増やしたりして、紫外線遮蔽性を高める工夫を行う必要があった。このため、塗布コストが高くなり、紫外線遮蔽性の問題は完全には解決されなかった。

【0004】一方、酸化亜鉛系粒子の熱線遮蔽性については、青味がかかった色相になるという問題があった。また、近年、可視光に対する高透過性と熱線に対する高遮蔽性との両方を満足するという高度な要求もある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明が解決しようとする課題は、紫外線遮蔽性または熱線遮蔽性に優れた新規な酸化亜鉛系粒子、その製造方法および用途を提供することである。

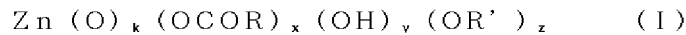
## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、紫外線遮蔽性を高めるためには、粉末拡散反射率測定による紫外線透過端  $T_{uv}$  を 370 nm 以上にする必要があることを見出した。また、熱線遮蔽性を高めるためには、波長 380～780 nm での最大反射率に対する波長 1000 nm で

の反射率を一定範囲に設定する必要があることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明にかかる第1の酸化亜鉛系粒子は、3価および／または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、MdをZnに対し0.1～20原子%含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた紫外線透過端 $T_{UV}$ が、 $T_{UV} \geq 370 \text{ nm}$ を満足することを特徴とする。

【0008】本発明にかかる第2の酸化亜鉛系粒子は、3価および／または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分としX線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示す酸化亜鉛系粒子において、MdをZnに対し0.1～20原子%含有し、粉末拡散反射率測定によって得られた波長1000nmでの反射率を $R(1000)$ とし、波\*



(但し、Rは、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種；R'は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種；k、x、yおよびzは、 $k = (2 - x - y - z) / 2$ 、 $x + y + z \leq 2$ 、 $0 < x \leq 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq z < 2$ を満たす。)本発明にかかる酸化亜鉛系粒子含有組成物は、上記酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを含み、前記2者の固形分合計量に対する酸化亜鉛系粒子の割合が0.1～99重量%である組成物である。

【0011】本発明にかかる第1の塗装体は、上記酸化亜鉛系粒子含有組成物から得られる塗膜を基材の表面に形成してなる塗装体である。本発明にかかる第2の塗装体は、上記酸化亜鉛系粒子および溶媒を含む液を基材表面に塗布、加熱することにより薄膜形成してなる塗装体である。

【0012】

【発明の実施の形態】〔酸化亜鉛系粒子〕本発明の酸化亜鉛系粒子は、酸化亜鉛系粒子本来の紫外線を吸収することによる紫外線遮蔽性、可視光透過性に加えて、熱線遮蔽性、導電性、無色透明性等を示し、分散性が高い粒子である。

【0013】酸化亜鉛系粒子は、3価および／または4価をとる金属元素(Md)とZnとを金属成分とする。Mdの含有量は、Znの総原子数に対するMdの原子数の比で表して0.1～20%であることが好ましく、より好ましくは1～10%、さらに好ましくは2～8%、最も好ましく3～6%である。前記範囲を上回ると組成、結晶サイズ等の均一性に富む微粒子となりにくく、前記範囲を下回ると熱線遮蔽性が不十分となる。

【0014】添加元素であるMdとしては、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb等のIIIB族元素およびIVB族元素の他、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、T

\*長380～780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(1000) / R(\lambda_{max}) < 0.8$ を満足することを特徴とする。

【0009】本発明にかかる酸化亜鉛系粒子の製造方法は、亜鉛化合物および／またはその加水分解縮合物と、3価および／または4価をとる金属元素(Md)の化合物および／またはその加水分解縮合物と、アルコールとを混合して得られる溶液から酸化亜鉛系粒子を析出させる、酸化亜鉛系粒子の製造方法において、前記溶液は、亜鉛化合物として下記一般式(I)で示される化合物が用いられ、MdがZnに対し0.1～20原子%となり、水分量がZnに対しモル比で4以下になるように調製されていることを特徴とする。

【0010】

c、Re、Fe、Rv、Os、Rh、Ir、La、Ce、Sb等が挙げられる。これらのうちでも、Al、GaおよびInから選ばれた少なくとも1種が好ましく、導電性および熱線遮蔽性が高まる。相乗効果によってそれぞれを単独で添加する場合よりも、無色透明性、熱線遮蔽性および導電性がさらに高くなるので、Mdは2種類以上からなると好ましく、そのうちの少なくとも1種がAl、GaおよびInから選ばれるとさらに好ましく、2種がAl、GaおよびInから選ばれると最も好ましい。

【0015】酸化亜鉛系粒子中のMd含有量については、特に限定はないが、好ましくは、Znに対し0.1～8原子%、さらに好ましくは0.4～4原子%である。Md含有量が0.1原子%未満であると、導電性および熱線遮蔽性が低下するおそれがある。他方、Md含有量が8原子%を超えると2次凝集しやすくなり、分散性が低下するおそれがある。熱線遮蔽性に優れた酸化亜鉛系粒子では、Md含有量はZnに対し0.8～5原子%である。

【0016】Mdが2種類からなる場合、Md合計含有量については、Znに対し0.4～5原子%であると好ましい。Mdの一方をMd<sub>1</sub>、他方をMd<sub>2</sub>として、それぞれの配合比率(Md<sub>1</sub>およびMd<sub>2</sub>の総原子数に対するMd<sub>1</sub>の割合)は、好ましくは10～90原子%である。本発明では、紫外線透過端 $T_{UV}$ は、粉末拡散反射率測定によって得られる350nmにおける反射率を $R(350)$ (%)として、反射率が $[R(350) + 2]$ (%)となる波長と定義される。粉末拡散反射率測定については、以下で詳述する。本発明の酸化亜鉛系粒子では、 $T_{UV} \geq 370 \text{ nm}$ であり、好ましくは $T_{UV} \geq 372 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $T_{UV} \geq 374 \text{ nm}$ である。 $T_{UV}$ が370nm未満であると、紫外線遮蔽性が低下する。

【0017】本発明の酸化亜鉛系粒子では、粉末拡散反

射率測定によって得られる波長1000nmでの反射率を $R(1000)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(1000)/R(\lambda_{max}) < 0.8$ である。ここで、 $R(1000)/R(\lambda_{max})$ を $R(NIR)$ として、好ましくは $R(NIR) < 0.6$ 、さらに好ましくは $R(NIR) < 0.3$ である。 $R(NIR)$ が0.8以上であると、塗膜等に含ませたときの熱線遮蔽性が低下する。

【0018】本発明の酸化亜鉛系粒子では、粉末拡散反射率測定によって得られる波長780nmでの反射率を $R(780)$ とし、波長380~780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(780)/R(\lambda_{max}) > 0.3$ であると好ましい。ここで、 $R(780)/R(\lambda_{max})$ を $R(BL)$ として、より好ましくは $R(BL) > 0.4$ 、さらに好ましくは $R(BL) > 0.6$ 、特に好ましくは $R(BL) > 0.8$ である。 $R(BL)$ が0.3以下であると、塗膜等に含ませたときに透明であっても青く着色して、無色透明性が低下するおそれがある。

【0019】本発明の酸化亜鉛系粒子では、800kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で測定した粉末抵抗 $\rho B$ が、好ましくは $\rho B < 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、さらに好ましくは $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm} < \rho B < 1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、最も好ましくは $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm} < \rho B < 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ である。 $\rho B$ が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であると、導電性が低くなるおそれがある。

【0020】酸化亜鉛系粒子は、X線回折学的に酸化亜鉛結晶性を示すことが必要であり、酸化亜鉛系粒子の1次粒子が2次凝集せずに分散していることが好ましい。酸化亜鉛系粒子の分散粒径 $Dd$ は、透明感が高く、酸化亜鉛系粒子を含む組成物の色相に実質的に影響を与えない点や、赤外線遮蔽効率の点から0.5 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ 以下である。特に0.03 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。無色透明性と赤外線遮蔽性の点から単分散性が高いことが好ましい。単分散性は、後述の結晶子径 $Dw$ と $Dd$ との比 $R(Dd/Dw)$ で定義され、 $R$ が4以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、特に1.5以下が好ましい。

【0021】分散粒径 $Dd$ は、動的光散乱法、遠心沈降法などにより測定することができる重量基準の平均粒子径である。0.1 $\mu\text{m}$ 未満の場合には前者の値を、0.1 $\mu\text{m}$ 以上の場合には後者の測定装置で測定される。酸化亜鉛系粒子としては、ポリマーがマトリックスを構成し、このマトリックス中に粒子が分散している形態のもの(ポリマー複合体粒子)も含まれ、中空状であると光拡散透過性に優れるものとなる。この粒子における酸化亜鉛系粒子の含有量は特に限定されないが、酸化亜鉛換算で複合体粒子全量に対して1~90重量%の範囲であることが望ましい。

【0022】複合化に用いられるポリマーとしては、アクリル樹脂系ポリマー、アルキド樹脂系ポリマー、アミノ樹脂系ポリマー、ビニル樹脂系ポリマー、エポキシ樹脂系ポリマー、ポリアミド樹脂系ポリマー、ポリイミド樹脂系ポリマー、ポリウレタン樹脂系ポリマー、ポリエステル樹脂系ポリマー、フェノール樹脂系ポリマー、オルガノポリシロキサン系ポリマー、アクリルシリコーン樹脂系ポリマー、ポリアルキレングリコール等の他、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系ポリマー、ポリスチレン系ポリマー、フッ素樹脂系などの熱可塑性または熱硬化性樹脂；エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムなどの合成ゴムや天然ゴム；ポリシロキサン基含有ポリマー等を挙げることができる。

【0023】複合体粒子の形状としては、球状又は楕円球状であることが好ましい。粒子の外形状とは無関係に、表面が凹凸性に富むことが好ましい。表面に凹凸があると、複合体粒子を含む被膜等においてバインダー成分等との親和性が高くなるためである。複合体粒子の平均粒子径としては、特に限定されないが、通常、0.001~10 $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0024】酸化亜鉛系粒子は、1価または2価の金属元素 $Ma$ を $Md$ に対する $Ma$ の原子比で、 $0.00001 \leq Ma/Md \leq 1$ の範囲で含むことが好ましい。0.00001 $\leq Ma/Md \leq 0.4$ の範囲であることがより好ましい。また亜鉛に対する原子比で、0.0001~2%の範囲であることが好ましい。 $Ma$ の存在効果は、 $ZnO$ 結晶中に $Md$ を均質に(よりモノメリックな状態で)含有させ、しかも結晶表面を安定化し、2次凝集や粗大な結晶成長を抑制する点にある。したがって、単分散性の高い微細な結晶となり、 $Md$ 量を多くして無色透明性に優れながら赤外線遮蔽性を向上させることも可能となる。 $Ma$ 量が少なすぎると効果が発現せず、 $Ma$ 量が多すぎると、該粒子を含有する被膜の耐候性が低下する場合がある。1価または2価の金属元素 $Ma$ とは、アルカリ金属元素および/またはアルカリ土類金属元素であり、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられる。これらのうちでも、アルカリ土類金属元素が好ましい。

【0025】酸化亜鉛系粒子は、 $F$ を除くハロゲン元素(すなわち、塩素 $Cl$ 、臭素 $Br$ 、ヨウ素 $I$ )のイオンおよび/または原子と、硫酸根 $SO_4^{2-}$ および硝酸根 $NO_3^-$ (以下、不純物 $H$ と言うことがある)との合計含有量が、亜鉛に対する原子数(ただし、硫酸根の場合は $S$ の原子数、硝酸根の場合は $N$ の原子数として計算する)比で0.5%以下であることが好ましい。より好ましくは0.1%以下、さらに好ましくは0.01%以下、特に好ましくは0.001%以下である。これには、不純物 $H$ を全く含まない場合も含む。不純物 $H$ を含有しない

か、含有する場合にでもこの範囲を越えない場合にのみ、赤外線遮蔽性に優れた粒子となり得る。

【0026】従来、微粒子の大きさや無色透明性等の尺度として、電子顕微鏡で測定される粒子径や比表面積径が1次粒子径として用いられているが、結晶性酸化亜鉛に特有の回折ピークである、格子面(100)、(002)、(101)に回折ピークを示し、以下の結晶子パラメータを満たす場合に、可視光透過性が良好で、着色が抑制され、無色透明性が高くなることが明らかになった。

【0027】酸化亜鉛系粒子は、シェラー法(Scherrer法)でコーシー関数近似(Cauchy関数近似)を用いて、各回折面(hkl)に対して垂直方向の結晶子の大きさ $D_s(hkl)$ を求めたとき、 $D_s(002)/D_s(100) < 1.5$ を満足し、好ましくは $D_s(002)/D_s(100) < 1.2$ 、より好ましくは $D_s(002)/D_s(100) < 1.1$ 、さらに好ましくは $0.2 < D_s(002)/D_s(100) < 1.0$ 、最も好ましくは $0.4 < D_s(002)/D_s(100) < 0.8$ を満足する。この範囲にある場合に、可視光透過性および無色透明性に優れるためである。

【0028】 $D_s(002)$ については、特に限定はないが、好ましくは $1\text{ nm} < D_s(002) < 30\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5\text{ nm} < D_s(002) < 20\text{ nm}$ 、最も好ましくは $5\text{ nm} < D_s(002) < 15\text{ nm}$ である。そして、Wilson法を用いて求めた結晶子の大きさを $D_w$ とすると、好ましくは $1\text{ nm} < D_w < 30\text{ nm}$ 、より好ましくは $5\text{ nm} < D_w < 20\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5\text{ nm} < D_w < 15\text{ nm}$ の範囲である。 $D_w$ が小さすぎると紫外線遮蔽性および赤外線遮蔽性が低下し、大きすぎると無色透明性が低下する。 $D_w$ が前記範囲にある場合に、無色透明性、赤外線遮蔽性および紫外線遮蔽性に優れたものとなる。

【0029】Wilson法を用いて求めた結晶子の格子歪みを $A_w$ とすると、 $0\% \leq A_w \leq 1\%$ を満足すると好ましく、 $0\% \leq A_w \leq 0.5\%$ を満足するとさらに好ましい。 $A_w$ が前記範囲にあるときには、 $M_d$ がよりモノメリックに含有されているためと考えられるが、赤外線遮蔽性が最も高くなる。本発明で用いられる酸化亜鉛系粒子の形状、粒子径等のモルフォロジーは特に限定されない。

【0030】形状の具体例としては、球状、楕円球状、立方体状、直方体状、ピラミッド状、針状、柱状、棒状、筒状、りん片状、(六角)板状等の薄片状などが例示されるが、結晶子形態が上述の範囲にあること、すなわち、薄片性を帯びていることが好ましい。本発明の酸化亜鉛系粒子は、カルボン酸(残)基を含有していると好ましい。本発明でいうカルボン酸(残)基とは、 $-COO-$ 基を意味し、具体的には、カルボキシル基( $-COOH$ )、カルボキシレート基( $-COO^-$ )、加水分解によってカルボキシル基および/またはカルボキシレート基を生成するエステル基等のことである。

【0031】カルボン酸(残)基は、吸着および/または化学結合等して酸化亜鉛系粒子の表面に存在することによって、2次凝集が抑えられて分散性が向上し、塗料等としたときに透明性が高くなる。カルボン酸(残)基としては、飽和脂肪酸(残)基が好ましく、炭素数1~4の脂肪酸(残)基がさらに好ましく、アセトキシ基( $CH_3COO-$ )が最も好ましい。

10

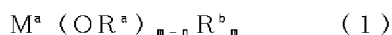
【0032】カルボン酸(残)基の含有量は、好ましくはZnに対するモル比で0.01~7%、さらに好ましくは0.1~4%である。カルボン酸(残)基が粒子表面に存在することで、2次凝集が抑えられ、無色透明性が高くなるとともに、紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性に優れるようになる。一方、カルボン酸(残)基が多すぎると、赤外線遮蔽性が低下する。カルボン酸(残)基量が前記範囲にあるときに単分散性と赤外線遮蔽性能の両方に優れたものとなる。また、酸化亜鉛系粒子は炭酸基をZnOに対する重量比で10%以下、好ましくは3%以下の範囲で含有していてもよい。

20

【0033】酸化亜鉛系粒子は、酸化亜鉛が持つ光触媒活性を低減させて、耐候性を付与する等の目的で、表面処理剤で処理されているものであってもよい。表面処理剤としては、前記したポリマーも使用できるが、耐候性付与の目的からは、金属カルボン酸塩および金属アルコキシドより選ばれた少なくとも1種が好ましい。金属カルボン酸塩および金属アルコキシド中の金属元素としては、Si、Zr、Al、La、Y、Mg、Ca、Sr、Ba、Be、In、Sn等の対応する(水)酸化物が可視領域に吸収がなく、入手し易い金属元素が好ましい。

30

【0034】金属カルボン酸塩としては、カルボン酸塩が好ましい。また、金属アルコキシドとしては、下記一般式(1)で示される化合物が好ましい。



(但し、 $M^a$ は、金属原子； $R^a$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基から選ばれた少なくとも1種； $R^b$ は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基から選ばれた少なくとも1種； $n$ は、金属原子 $M^a$ の価数であり、3または4； $m$ は、0~3の範囲の整数である。)

一般式(1)中、 $R^a$ が、水素原子および/または置換されていてもよいアルキル基であり、 $R^b$ が、置換されていてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アラルキル基、アリール基、不飽和脂肪族残基から選ばれた少なくとも1種であるものが好ましく、 $R^b$ が、水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた少なくとも1種であると、さらに好ましい。また、 $M^a$

50

は、アルミニウム、ジルコニウム、シリコンが好ましく、シリコンがさらに好ましく、耐候性が付与されるようになる。

【0035】金属アルコキシドおよびその（部分）加水分解縮合物等の誘導体中の縮合度（1分子中の $M^a-O$ 結合数）は、好ましくは、1～1000である。金属アルコキシドの配合組成としては、 $M^a$ が価数 $N$ の場合、モル比で $M^a(OR^a)_N : M^a(OR^a)_{N-1} : M^a(OR^a)_{N-2} = 100 : 0 \sim 10000 : 0 \sim 1000$ であるのが好ましい。

\*10

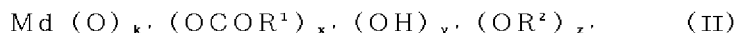


（但し、 $R$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； $R'$ は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； $k, x, y$ および $z$ は、 $k = (2 - x - y - z) / 2, x + y + z \leq 2, 0 < x \leq 2, 0 \leq y < 2, 0 \leq z < 2$ を満たす。）

一般式（I）中の $R$ や $R'$ としては、メチル基等の炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基がさらに好ましく、分散性の高い酸化亜鉛系粒子が得られやすい。

【0038】一般式（I）中の $x$ としては $1 \leq x \leq 2$ を満たすものが好ましく、 $y$ としては $0 \leq y < 1$ を満たすものが好ましく、 $z$ としては $1 \leq z < 1$ を満たすものが好ましく、分散性の高い酸化亜鉛系粒子が得られやすい。亜鉛化合物は、溶解速度が速いものが好ましく、分散性に優れた粒子が得られる。この溶解速度は、25℃において、亜鉛化合物2部を $25 \pm 3$ ℃のイオン交換水（pH5～8）200部に混合し、完全に溶解して、透明な溶液が得られるまでの時間 $t$ で定義される。亜鉛化

20



（但し、 $Md$ は、 $m$ 価（3価または4価）の金属； $R^1$ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； $R^2$ は、アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた少なくとも1種； $k', x', y'$ および $z'$ は、 $k' = (m - x' - y' - z') / 2, x' + y' + z' \leq m; y'$ および $z'$ が0でもよい場合は、 $0 < x' \leq m, 0 \leq y' < m, 0 \leq z' < m; x'$ および $z'$ が0でもよい場合は、 $0 \leq x' < m, 0 < y' \leq m, 0 \leq z' < m; x'$ および $y'$ が0でもよい場合は、 $0 \leq x' < m, 0 \leq y' < m, 0 < z' \leq m$ を満たす。）

一般式（II）中の $Md$ としては、前述で例示した元素を挙げることができ、これらのうちでも、Al、GaおよびInから選ばれた少なくとも1種が好ましく、導電性および熱線遮蔽性が高まる。これらのうちの少なくとも1種を含む2種以上の $Md$ 、特にAl、GaおよびInのうちの2種を併用すると、相乗効果によってそれぞれを単独の場合よりも、無色透明性、熱線遮蔽性および導

50

\*【0036】本発明の酸化亜鉛系粒子を製造する方法については、特に限定されないが、好ましいものとして、以下に詳しく説明する製造方法を挙げることができる。

〔酸化亜鉛系粒子の製造方法〕本発明の製造方法で用いられる亜鉛化合物は、下記一般式（I）で示される構造を有する。亜鉛化合物がこの構造を有するため、得られる酸化亜鉛系粒子の紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性が高まる。

【0037】

※化合物の溶解速度は、好ましくは2分間以内、さらに好ましくは1分間以内、最も好ましくは30秒間以内である。

【0039】亜鉛化合物の加水分解縮合物は、一般式（I）で示される構造を有する亜鉛化合物を加水分解および／または縮合して得られる、加水分解物および／または縮合物であり、モノマーから高分子化合物までの化合物である。縮合物は、亜鉛（ $Zn$ ）と酸素（ $O$ ）とがメタロキサン結合した結合鎖 $-(Zn-O)_n$ （但し、 $n$ は1以上）を有する化合物である。縮合物の縮合度については、限定はなく、結晶子の大きさ、形態のそろった酸化亜鉛系粒子を得るためには、縮合度（平均）が好ましくは100以下、さらに好ましくは10以下である。

【0040】本発明の製造方法で用いられる金属元素（ $Md$ ）の化合物については、特に限定とないが、好ましくは下記一般式（II）で示される構造を有する。金属元素（ $Md$ ）の化合物がこの構造を有していると、得られる酸化亜鉛系粒子の熱線遮蔽性が高まる。

電性がさらに高くなる。

【0041】一般式（II）中の $R^1$ としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。 $R^2$ としては、炭素数1～4のアルキル基やアルコキシアルキル基が好ましい。 $k' = 0$ 、すなわち、 $x' + y' + z' = m$ が好ましい。このような場合に、金属元素（ $Md$ ）が酸化亜鉛結晶中にモノメリック状に含有されるようになって、 $Md$ の添加による導電性および熱線遮蔽性等の向上効果が得られるようになる。

【0042】金属元素（ $Md$ ）の化合物の加水分解縮合物は、一般式（II）で示される構造を有する化合物を加水分解および／または縮合して得られる、加水分解物および／または縮合物であり、モノマーから高分子化合物までの化合物である。縮合物は、金属元素（ $Md$ ）と酸素（ $O$ ）とがメタロキサン結合した結合鎖 $-(Md-O)_n$ （但し、 $n$ は1以上）を有する化合物である。縮合物の縮合度については、限定はなく、導電性、熱線遮蔽性に優れた酸化亜鉛系粒子を得るためには、縮合度（平均）が好ましくは10以下、さらに好ましくは2以

下である。

【0043】本発明の製造方法で用いられるアルコールとしては、特に限定はないが、たとえば、脂肪族1価アルコール（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブチルアルコール、ステアリルアルコール等）、脂肪族不飽和1価アルコール（アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパギルアルコール等）、脂環式1価アルコール（シクロペンタノール、シクロヘキサノール等）、芳香族1価アルコール（ベンジルアルコール、シンナミルアルコール、メチルフェニルカルビノール等）、複素環式1価アルコール（フルフリルアルコール等）等の1価アルコール類；アルキレングリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ピナコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等）、芳香環を有する脂肪族グリコール類（ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、フタルアルコール等）、脂環式グリコール類（シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール等）、ポリオキシアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）等のグリコール類；プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノアセテート等の上記グリコール類のモノエーテルおよびモノエステル等の誘導体；ヒドロキノン、レゾルシン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン等の芳香族ジオールおよびこれらのモノエーテルおよびモノエステル；グリセリン等の3価アルコールおよびこれらのモノエーテル、モノエステル、ジエーテルおよびジエステル等を挙げることができ、これらは1種または2種以上使用される。アルコールとしては、常圧下の沸点が100℃超であるものが好ましい。

【0044】本発明の製造方法では、まず、亜鉛化合物および／またはその加水分解縮合物（以下、単に亜鉛系化合物とすることがある。）と、金属元素（Md）の化合物および／またはその加水分解縮合物（以下、単にMd系化合物とすることがある。）と、アルコールとを混合して得られる溶液を調製する。ここで、亜鉛系化合物、または、亜鉛系化合物とMd系化合物との混合物は、溶液中で完全に溶解した状態であってもよく、懸濁状や乳化状等の状態であってもよい。得られる酸化亜鉛系粒子の分散性を向上させるために、粒子が析出する前

に、溶液を加熱して、亜鉛系化合物、または、亜鉛系化合物とMd系化合物との混合物を完全溶解した状態にするのが好ましい。

【0045】亜鉛系化合物とMd系化合物とは、同時にアルコールに混合してもよく、別々にアルコールに混合してもよい。また、あらかじめ、亜鉛系化合物とMd系化合物と混合した組成物を調製しておいて、この組成物をアルコールに混合してもよい。亜鉛系化合物は、加熱されたアルコールと混合されると好ましく、この場合、アルコールはMd系化合物を含んでいてもよく、いなくともよい。

【0046】上記溶液は、Md系化合物中のMdを亜鉛系化合物中のZnに対し0.1～20原子%となるように調製される。MdがZnに対し0.1原子%未満であると、熱線遮蔽性が不十分となる。他方、MdがZnに対し20原子%を超えると、組成、結晶サイズ等の均一性に富む粒子となりにくく、紫外線遮蔽性が低下する。

【0047】アルコールの配合量については、特に限定はないが、亜鉛系化合物の亜鉛原子に対するモル比で1～30倍量とすることが好ましく、5～25倍量とすることがさらに好ましい。亜鉛系化合物とMd系化合物とアルコールと混合する際、アルコールは常圧または加圧下で加熱されており、その温度は、好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～200℃、最も好ましくは150～200℃である。アルコールが加熱されていると、亜鉛系化合物とMd系化合物から酸化亜鉛系粒子への転換反応速度が速くなり、そのため、2次凝集が抑制され、結晶子径の揃った粒子が生産性よく得られるようになる。さらに、亜鉛系化合物をアルコールに混合した後、粒子が生成するまでの間の温度を、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120℃以上、最も好ましくは150℃以上に維持すると、上記と同様の理由で好ましい。ここで、亜鉛系化合物を加熱されたアルコールに混合すると、顕熱効果によってアルコールの温度が低下するが、低下温度を、好ましくは20℃以下、さらに好ましくは10℃以下に抑制するのがよい。抑制の方法としては、亜鉛系化合物またはこれを含む溶液を予め加熱しておくのが好ましく、その加熱温度は、好ましくは50～100℃であり、100℃超であると、亜鉛系化合物が変質する場合がある。

【0048】上記溶液は、1価または2価の金属元素Maをさらに含むと好ましく、亜鉛に対する原子比で、0.01～0.2%の範囲であることがより好ましい。1価または2価の金属元素Maとしては、上述のものを例示することができ、上述と同様に、アルカリ金属元素および／またはアルカリ土類金属元素が好ましく、アルカリ土類金属元素がさらに好ましい。

【0049】金属元素Maは、酸化亜鉛系粒子が析出する前、特に、亜鉛系化合物とMd系化合物とアルコールとを混合する前のアルコール、亜鉛系化合物およびMd

系化合物のうちのいずれかに含有させておくのが好ましい。また、亜鉛系化合物および／またはMd系化合物中に複合化されていてもよい。金属元素Maは、その酢酸塩として添加されるのが好ましい。

【0050】上記溶液は、亜鉛系化合物、Md系化合物およびアルコール以外のカルボキシル基含有化合物等の成分を含むものでもよい。カルボキシル基含有化合物としては、たとえば、モノカルボン酸化合物等の分子内にカルボキシル基を1個だけ有する化合物を挙げることができる。モノカルボン酸化合物の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、カブロン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の飽和脂肪酸（飽和モノカルボン酸）；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸（不飽和モノカルボン酸）；シクロヘキサンカルボン酸等の環式飽和モノカルボン酸類；安息香酸、フェニル酢酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸；無水酢酸等の上記モノカルボン酸の無水物；トリフルオロ酢酸、モノクロル酢酸、o-クロロ安息香酸等のハロゲン含有モノカルボン酸；乳酸等の化合物を挙げることができ、1種または2種以上使用される。好ましいモノカルボン酸化合物は、1気圧で200℃以下の沸点を有する飽和脂肪酸や、炭数1～20の飽和脂肪酸である。具体的には、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が単分散性に優れる粒子が得られやすい点で好ましい。この飽和脂肪酸は、モノカルボン酸化合物の総量に対して、60～100モル%の範囲で使用することが好ましく、80～100モル%の範囲で使用することがより好ましい。前記範囲を下回ると得られる酸化亜鉛系粒子の結晶性が低くなるおそれがある。

【0051】カルボキシル基含有化合物は、加熱されたアルコールに亜鉛系化合物およびMd系化合物を配合し、その溶液をそのまま加熱して、酸化亜鉛系粒子を製造する場合、アルコールに溶解させておいてもよく、亜鉛系化合物およびMd系化合物に添加しておいてもよい。また、この溶液を加熱して酸化亜鉛系粒子が生成する前後または同時に混合してもよい。上記溶液中に含まれるカルボキシル基含有化合物の配合割合は、酸化亜鉛系粒子の分散性を高めるためには、亜鉛に対するモル比で、好ましくは1モル以下、さらに好ましくは0.5モル以下、最も好ましくは0.01～0.3モル以下である。

【0052】上記溶液中の不純物Hの合計含有量を、亜鉛に対する原子数（ただし、硫酸根の場合はSの原子数、硝酸根の場合はNの原子数として計算する）比で0.5%以下、より好ましくは0.1%以下、さらには0.01%以下、特に0.001%以下とすることにより、不純物Hの少ない酸化亜鉛系粒子を容易に得ることができる。この溶液中に不純物Hを全く含まない場合でもよい。

【0053】本発明の製造方法では、上記溶液は、その水分量がZnに対しモル比で4以下になるように調製されており、好ましくはモル比2以下、さらに好ましくはモル比1以下になるようにして行われる。上記モル比が4を超えると、得られる酸化亜鉛系粒子の紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性が低下するとともに、分散性が低下し、無色透明性が低くなる。なお、上記溶液の水分量の下限は、完全無水であるよりも、水分量がZnに対しモル比で0.01以上存在する方が、分散性が高い。

【0054】本発明の製造方法では、上記溶液を反応温度100℃以上に加熱することによって、酸化亜鉛系粒子を析出させることができる。反応温度が100℃未満であると、得られる酸化亜鉛系粒子の紫外線遮蔽性および熱線遮蔽性が低下するとともに、分散性が低下し、無色透明性が低くなる。本発明にかかる製造方法では、酸化亜鉛が持つ光触媒活性を低減させて、耐候性を付与する等の目的で、上記析出後の粒子に表面処理剤で表面処理することが好ましい。表面処理剤としては、上述のものを挙げることができ、表面処理は、たとえば、加熱によって析出した反応液に表面処理剤を添加することによって行われる。

【0055】本発明にかかる製造方法では、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性に優れる酸化亜鉛系粒子を簡便に、しかも、再現性よく製造することができる。さらに、液相中で酸化亜鉛系粒子が得られるので、従来の高温焼成を行う製造方法と比較して、1次粒子の成長や2次凝集が抑制された粒子であるので、従来の粒子と同じ比表面積径であっても、無色透明性が優れる。

〔酸化亜鉛系粒子含有組成物〕本発明にかかる酸化亜鉛系粒子含有組成物は、上記した酸化亜鉛系粒子と、バインダー成分とを含む組成物である。この組成物は、上記本発明にかかる酸化亜鉛系粒子を含むため、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性に優れ、分散性、透明性等が高い。

【0056】本発明にかかる酸化亜鉛系粒子含有組成物は、塗料組成物や成形材料用組成物として用いられる。以下、塗料組成物および成形材料用組成物を、この順に詳しく説明する。

#### 塗料組成物

本発明の酸化亜鉛系粒子含有組成物は、塗料組成物として用いることができる。この塗料組成物は、本発明の酸化亜鉛系粒子を含むため、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性に優れるとともに、分散性、透明性、無色性および可撓性の高い塗膜を得ることができる。また、酸化亜鉛系粒子が表面処理されていると、耐候性がさらに高い塗膜を得ることができる。

【0057】塗料組成物に用いられるバインダー成分としては、熱可塑性または熱硬化性（熱硬化性、紫外線硬化性、電子線硬化性、湿気硬化性、これらの併用等も含む）の各種合成樹脂や天然樹脂等の有機系バインダーや、無機系バインダー等を挙げることができる。合成樹



脂としては、たとえば、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、熱硬化性不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、シリコーン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、フッ素樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ケトン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、液状ポリブタジエン、クマロン樹脂等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。天然樹脂としては、たとえば、セラック、ロジン（松脂）、エステルガム、硬化ロジン、脱色セラック、白セラック等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0058】合成樹脂として、エチレン-プロピレン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム等の天然または合成のゴム等を用いてもよい。合成樹脂と併用する成分として、硝酸セルロース、セルロースアセートブチレート、酢酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等を挙げることができる。

【0059】塗料組成物に用いられるバインダー成分の形態については、特に限定はなく、溶剤可溶型、水溶性型、エマルジョン型、分散型（水／有機溶剤等の任意の溶剤）等を挙げることができる。水溶性型のバインダー成分としては、たとえば、水溶性アルキド樹脂、水溶性アクリル変性アルキド樹脂、水溶性オイルフリーアルキド樹脂（水溶性ポリエステル樹脂）、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシエステル樹脂、水溶性メラミン樹脂等を挙げることができる。

【0060】エマルジョン型のバインダー成分としては、たとえば、（メタ）アクリル酸アルキル共重合ディスパーション；酢酸ビニル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂エマルジョン、アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル酸エステル（共）重合樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、アクリル-シリコーンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン等を挙げることができる。

【0061】無機系バインダーとしては、シリカゲル、アルカリケイ酸、シリコンアルコキシド等の金属アルコキシド、これらの（加水分解）縮合物、リン酸塩等を挙げることができる。塗料組成物を後述の紫外線吸収性フィルムの製造等に用いる場合、成膜温度等の成膜条件や、得られるフィルムの可撓性や耐候性の観点からは、塗料組成物に用いられるバインダー成分としては、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂等が好ましい。

【0062】塗料組成物中の酸化亜鉛系粒子の割合は、酸化亜鉛系粒子およびバインダー成分の固形分合計量に

対して0.1～99重量%であり、好ましくは10～90重量%である。酸化亜鉛系粒子の割合が0.1重量%未満であると、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性が低下する。他方、酸化亜鉛系粒子の割合が90重量%を超えると、透明性および可撓性が低下する。塗料組成物に含まれる酸化亜鉛系粒子が導電性であり、塗料組成物から得られる塗膜を導電膜、帯電防止膜等の機能膜として用いる場合は、塗料組成物中の酸化亜鉛系粒子の割合は、酸化亜鉛系粒子およびバインダー成分の固形分合計量に対して、さらに好ましくは50～90重量%であり、最も好ましくは70～85重量%である。

【0063】塗料組成物は、酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを必須成分として含み、これら以外に要求性能に従って、架橋剤等の硬化剤；硬化助剤等の硬化触媒；可塑剤；消泡剤・レベリング剤；チクソトロピック剤；艶消し剤；界面活性剤；難燃剤；顔料湿潤剤・分散剤；滑剤；紫外線吸収剤；光安定剤；酸化防止剤；その他（熱）安定剤；防腐剤；防かび剤；防藻剤；防食・防錆剤；染料；顔料等の添加剤を含有するものでもよい。

【0064】塗料組成物を酸化亜鉛系粒子含有フィルム等の製造等に用いる場合、塗料組成物が光安定剤を含むものであると、耐候性が向上する。塗料組成物が硬化剤としてポリイソシアネートを含むものであると、汎用性が高い。フィルムを製造する場合の塗料組成物の硬化方法については、経済的に加熱硬化法が好ましい。塗料組成物は、溶媒を含むものでもよく、塗料組成物の使用目的やバインダー成分の種類によって適宜選択される。溶媒としては、たとえば、アルコール類、脂肪族および芳香族カルボン酸エステル類、ケトン類、エーテル類、エーテルエステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類等の有機系溶剤；水；鉱物油；植物油、ワックス油、シリコーン油等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0065】塗料組成物の製造方法としては、たとえば、有機溶剤に酸化亜鉛系粒子を添加しスラリー化した後、この酸化亜鉛系粒子を含むスラリーに、バインダー成分を混合して塗料組成物を製造する方法等を挙げることができる。塗料組成物は、たとえば、ガラス、陶器等の無機物や、樹脂等の有機物等の後述の基材の表面に塗布することができる。

#### 成形材料用組成物

本発明の酸化亜鉛系粒子含有組成物は、成形材料用組成物として用いることができる。この成形材料用組成物は、本発明の酸化亜鉛系粒子を含むため、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性に優れ、分散性、透明性、耐候性および可撓性の高い成形体を得ることができる。

【0066】成形材料用組成物に用いられるバインダー成分としては、ポリアミド（6-ナイロン、66-ナイロン、12-ナイロン等）、ポリイミド、ポリウレタン、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン

等)、ポリエステル(PET、PBT、PEN等)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、(メタ)アクリル樹脂、ABS樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂およびこれらの原料となる単量体等の熱可塑性樹脂;フェノール樹脂(フェノール・ホルマリン樹脂、クレゾール・ホルマリン樹脂等)、エポキシ樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂等)およびこれらの原料となる単量体等の熱硬化性樹脂等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。

【0067】成形材料用組成物に用いられるバインダー成分としては、ポリビニルブチラール系、ポリウレタン系、エチレン-酢酸ビニル共重合体系、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体系等の軟質樹脂または硬質樹脂等も挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。成形材料用組成物に用いられるバインダー成分として、上述の無機系バインダー成分を用いてもよい。

【0068】成形材料用組成物中の酸化亜鉛系粒子の割合は、酸化亜鉛系粒子およびバインダー成分の固形分合計量に対して0.1~99重量%であり、好ましくは0.3~10重量%である。酸化亜鉛系粒子の割合が0.1重量%未満であると、紫外線遮蔽性や熱線遮蔽性が低下する。他方、酸化亜鉛系粒子の割合が99重量%を超えると、強度や、透明性および可撓性が低下する。

【0069】成形材料用組成物は、酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを必須成分として含み、これら以外に要求性能に従って、硬化剤、硬化促進剤、着色剤、離型剤、カップリング剤、シリコーン化合物、反応性希釈剤、可塑剤、安定化剤、難燃助剤、架橋剤等の添加剤を含有するものでもよい。硬化剤は、バインダー成分として熱硬化性樹脂を用いる際に必要となる場合がある。たとえば、バインダー成分としてエポキシ樹脂を用いる場合は、ポリアミド類、脂肪族ポリアミン類、環状脂肪族ポリアミン類、芳香族ポリアミン類あるいはこれらの一部を変性したアミン類、酸無水物類、ジシアンジアミド類、イミダゾール類、アミンイミド類、ヒドラジド類、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラック系硬化剤等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。また、バインダー成分としてフェノール樹脂を用いる場合は、ウロトロピンやホルマール等を挙げることができ、これらが1種または2種以上使用される。これらの使用量は、バインダー成分に対して適宜の量で用いられる。

【0070】可塑剤は、組成物の加工性をさらに向上させるためのもので、たとえば、リン酸エステル類、フタル酸エステル類、脂肪族-または二塩基酸エステル類、二価アルコールエステル類、オキシ酸エステル類、ポリグリコール類等が挙げられ、特にバインダー成分としてエポキシ樹脂を用いる場合はポリグリコール類が好まし

い。

【0071】安定化剤は、バインダー成分の分解を抑制するものであり、たとえば、ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛等が挙げられる。難燃助剤は、りん酸エステル、亜りん酸エステル、酸性りん酸エステル、フォスフォニウム塩等の有機りん化合物等が挙げられる。これら添加剤は、適宜の量を使用することができる。

【0072】成形材料用組成物の製造方法としては、たとえば、酸化亜鉛系粒子とバインダー成分とを、ローラ、ニーダー、ミキサー等の混合装置を用いて均一に混合する方法等を挙げることができる。成形材料用組成物の成形方法としては、たとえば、押し出し成形、射出成形、注形、圧縮成形、低圧トランスファー成形、キャスト成形等を挙げることができる。

【0073】成形材料用組成物は、たとえば、フィルム状に成形してもよく、得られたフィルムは、紫外線遮蔽性、透明性および熱線遮蔽性等に優れる。成形材料用組成物を成形して得られた酸化亜鉛系粒子含有シートをガラス板等の透明板で挟み、適宜硬化させることによって、合わせガラスを得ることができる。酸化亜鉛系粒子含有シートの厚みは、好ましくは0.1~2mm、さらに好ましくは0.5~1mmである。

〔塗装品〕本発明にかかる塗装品(以下、塗装品Aということがある。)は、上記塗料組成物(酸化亜鉛系粒子含有組成物)から得られる塗膜を基材表面に形成してなるものである。塗装品Aは、その表面に塗料組成物から得られる塗膜を備えているために、優れた透明性、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性等を有する。この塗膜は、紫外線遮蔽膜、熱線遮蔽膜、帯電防止膜、光触媒膜、赤外線放射膜、熱電変換膜等に有用である。

【0074】基材としては、たとえば、ガラス、陶器等の無機物や、樹脂等の有機物等の基材を挙げることができ、特に、有機物の基材表面に塗料組成物を塗布して得られる塗膜は、耐候性が高く、可撓性に優れる。上記無機物や有機物の形状については、特に限定はなく、フィルム状、シート状、板状、繊維状等の形状を挙げることができる。これらのうちでも、フィルムや、繊維等に有用である。

【0075】基材として用いられる樹脂の材質としては、特に限定はなく、たとえば、LDPE、HDPE、アモルファスポリエチレン、OPP(延伸ポリプロピレン)、CPP(結晶化ポリプロピレン)等のポリプロピレン、ポリイソブチレンなどのポリオレフィン系;EVA(エチレン・酢酸ビニル共重合体)系;ポリスチレン系;軟質又は硬質ポリ塩化ビニル;EVOH(エチレン・ビニルアルコール共重合体)系;PVA系(ビニロン系);PVDC系(ポリ塩化ビニリデン);ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系;ポリカーボネート系;ポリウレタン系;ポリアミド系;ポリイミド

系；ポリアクリロニトリル系；ポリサルフォン系；ポリエーテルサルフォン系；ポリフェニレンサルファイド系；ポリアリレート系；ポリエーテルイミド系；アラミド系；（メタ）アクリル系；ポリエーテルエーテルケトン系；テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂等を挙げることができる。

【0076】光学レンズ等の極めて高度な可視光透過性、透明性が要求される用途で用いる場合には、PMM A、MMA-スチレンランダム共重合体、ポリカーボネート、透明ポリプロピレン、MMAと $\alpha$ -メチルスチレンまたはシクロヘキシルメタクリレート等の共重合体、ABS樹脂のMMA変性タイプ、ポリスチレン、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、透明エポキシ樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1、フッ素化ポリイミド、非晶質フッ素樹脂、透明フェノキシ樹脂、非晶質ナイロン樹脂、フルオレン系等の各種樹脂を基材として使用することができる。

【0077】また、廃棄処理問題から、生分解性に対する要求に応えるものとして、生分解性樹脂を基材として用いることは今後ますます重要になる。このような場合、たとえば、ポリ-3-ハイドロキシ酪酸エステル、キチン・キトサン系、ポリアミノ酸系、セルロース系、ポリカプロラクトン系、アルギン酸系、ポリビニルアルコール系、脂肪族ポリエステル系、糖類系、ポリウレタン系、ポリエーテル系などの生分解性プラスチック等を基材として用いることが好ましい。

【0078】基材としては、上記基材に予め紫外線吸収膜を配したもののや、塗料組成物から得られる塗膜と基材との密着性を高める目的で、プライマー層等を予め配したもののものでもよい。基材として用いられるこれらの樹脂のうちでも、プラスチックフィルム、シートのうち、耐候性が高い点でフッ素系樹脂、ポリエステル系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂が好ましい。

【0079】塗装品Aは、たとえば、上記基材表面に塗料組成物を塗布し、硬化させることによって製造することができる。塗料組成物を基材表面に塗布する方法については、特に限定はなく、ディッピング法、ロールコーター法、フローコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、スピンコーター法、刷毛塗り法、スプレー法等を挙げることができる。

【0080】塗料組成物を塗布した後、耐水性、耐溶剤

性、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐擦傷性等の物性を向上させるために、熱硬化（室温硬化を含む）、湿気硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の方法で硬化させることが好ましい。塗料組成物から得られる塗膜の乾燥膜厚については、特に限定はなく、好ましくは0.1~50  $\mu\text{m}$ である。この塗膜を紫外線遮蔽の目的で使用する場合は、塗膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは0.5~30  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは1~10  $\mu\text{m}$ であり、この塗膜を熱線遮蔽の目的で使用する場合は、塗膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは1~20  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは2~15  $\mu\text{m}$ であり、この塗膜を帯電（静電）防止の目的で使用する場合は、塗膜の乾燥膜厚は、さらに好ましくは0.2~5  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは0.5~2  $\mu\text{m}$ である。

【0081】塗料組成物を塗布・成膜した後、耐水性、耐溶剤性、耐酸、耐アルカリ等の耐薬品性、耐擦傷性等の点から、熱硬化（室温硬化を含む）、湿気硬化、紫外線硬化、電子線硬化等の硬化方法で硬化膜とすることが好ましい。塗装品Aに十分な熱線遮蔽性を付与するためには、塗膜中に酸化亜鉛系粒子が5~15  $\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗料組成物を基材に塗布するのが好ましい。

【0082】塗料組成物から得られる塗膜の表面抵抗 $\rho$ については、特に限定はないが、帯電・静電防止性や、耐汚染性を付与したい場合、好ましくは $10^{11}\Omega$ 以下、さらに好ましくは $10^9\Omega$ 以下である。塗料組成物から得られる塗膜のヘイズについては、特に限定はないが、好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。

【0083】塗料組成物をガラス板等の透明板に塗布して得られた中間膜が形成された塗工透明板を用いて、合わせガラスを得ることができる。この合わせガラスは、接着剤シートを塗工透明板と別に用意した透明板とで挟むように重ねて製造することができる。なお、塗工透明板の中間膜と接着剤シートとを重ねるようにする。接着剤シートとしては、ポリビニルブチラル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体系樹脂、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体系樹脂等の軟質樹脂または硬質樹脂を材質とするシートを挙げることができる。接着剤シートの厚みは、好ましくは0.1~2 mm、さらに好ましくは0.5~1 mmである。

【0084】基材としてフィルムを用いる場合、得られる塗装品Aは、酸化亜鉛系粒子含有フィルムとなる。基材フィルムの膜厚については、特に限定はなく、好ましくは5~500  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10~200  $\mu\text{m}$ である。基材フィルム表面に塗料組成物を塗布する方法、乾燥膜厚等については、特に限定はなく、上述のものが好ましい。

【0085】酸化亜鉛系粒子含有フィルムは、塗料組成

10

20

30

40

50

物から得られる塗膜が基材フィルム上に形成されたものであれば特に限定はなく、用途、要求特性等に応じてさらに加工されたものでもよい。酸化亜鉛系粒子含有フィルムは、基材フィルムと接しない塗膜の表面、および／または、塗膜と接しない基材フィルムの表面に、粘着層や保護層（耐擦傷性付与のためのハードコート膜等）を形成したものでもよく、他のフィルムとラミネートしたラミネートフィルムであってもよい。

【0086】酸化亜鉛系粒子含有フィルムの紫外線透過率については、特に限定はないが、好適には50%以下、さらに好適には10%以下である。紫外線透過率は、JIS R 3106記載の装置および測定方法で得られた値である。酸化亜鉛系粒子含有フィルムの可視光線透過率については、特に限定はないが、好適には70%以上、さらに好適には80%以上である。可視光線透過率は、波長範囲380～780nmで測定し、JIS R 3106記載の装置、測定方法および計算方法で得られた値である。

【0087】酸化亜鉛系粒子含有フィルムのヘイズについては、特に限定はないが、好適には10%以下、さらに好適には5%以下、最も好適には3%以下である。ヘイズは、濁度計で測定して得られた値である。酸化亜鉛系粒子含有フィルムの耐候性は、JIS B 7753-93に記載のサイシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、促進耐候性試験を行って、初期100時間後のヘイズ値および色相を基準にして、さらに240時間試験後のヘイズ値および色相を比較した場合、ヘイズの変化が2%未満であると好ましく、着色（変色）がないとさらに好ましい。

【0088】本発明にかかる別の塗装品（以下、塗装品Bということがある。）は、酸化亜鉛系粒子および溶媒を含む液（上述の記酸化亜鉛系粒子を含む分散体）を上述の基材表面に塗布、加熱することにより、薄膜を前記基材の表面に形成してなるものである。薄膜は、酸化亜鉛および金属元素（Md）の酸化物を必須成分とするため、塗装品Bは、優れた紫外線遮蔽性及び熱線遮蔽性を有し、薄膜の耐候性、無色透明性は高い。この薄膜は、紫外線遮蔽膜、熱線遮蔽膜、電磁遮蔽膜、透明電極の導電膜、帯電防止膜、光触媒膜、赤外線放射膜、熱電変換膜等として有用である。

【0089】塗装品Bで用いられる分散体は、加熱時に熱分解等によって金属酸化物に変換されるバインダー成分を含むものでもよい。バインダー成分の配合量については、特に限定はないが、酸化亜鉛系粒子同士が接触することによる高い導電性や、電磁遮蔽性、さらに多結晶膜化、単結晶膜化することによる熱性遮蔽性等の機能膜にするためには、粒子濃度が高い方が好ましく、バインダー成分を金属酸化物に換算して、薄膜に対し、好ましくは25体積%未満となる量である。有機系バインダー等の加熱によって熱分解や燃焼して、得られる薄膜中に

バインダー成分が実質的に残存しない場合は、分散体中のバインダー成分の配合割合は、特に限定されないが、バインダー成分の残存物等による着色が生じにくく、かつ、機能性に優れた薄膜を形成させるためには、25体積%以下が好ましい。

【0090】上記加熱する際の加熱温度については、特に限定はないが、好ましくは300～1600℃、さらに好ましくは400～1000℃ある。加熱温度が300℃未満であると、薄膜が形成されにくくなるおそれがある。他方、加熱温度が1600℃を超えると、実用的ではなくなる。加熱は、熱分解や燃焼を促進させるために、空気中等の酸化性ガス雰囲気で行う方が好ましい場合もあるが、最終的には窒素等の不活性ガス雰囲気下、水素等の還元性ガス雰囲気下または真空中で行うのが、好ましい。

【0091】薄膜の膜厚については、特に限定はなく、好ましくは0.1～10μm、さらに好ましくは0.5～4μm、最も好ましくは1～2μmである。塗装品AおよびBの紫外線遮蔽性については、特に限定はなく、分光透過率が2%となる波長λ<sub>a</sub>が、好ましくは365nm以上、さらに好ましくは368nm以上、最も好ましくは370nm以上である。

【0092】塗装品AおよびBの熱線遮蔽性については、特に限定はなく、波長800～1800nmの光の透過率に対し、JIS R 3106-1985の4.4に記載の計算方法（各波長光における係数D・λ・Vλは付表2の値を使用）を適用して、実施例示した式に従って、求めた熱線透過率（TIR）が、好ましくは80%未満、さらに好ましくは65%未満、最も好ましくは45%未満である。

【0093】塗装品AおよびBでは、本発明の酸化亜鉛系粒子を用いているので、特願平9-124550号および特願平9-1491108号記載の塗装品と比較して、少量の塗布でも、高い紫外線遮蔽性及び熱線遮蔽性が得られる。

【0094】

【実施例】以下に、本発明の実施例を比較例と併せて示すが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を、「部」は「重量部」を意味する。本実施例における評価等は次の手法により行った。

#### 1. 酸化亜鉛系粒子の評価

<粉末試料の作製法>得られた分散体中の微粒子を遠心分離操作によって分離した後、メタノールによる洗浄、さらにアセトンによる洗浄を充分行った後、30℃で1日真空乾燥し、さらに80℃にて1日真空乾燥し、揮発成分を完全に除去して微粒子の粉末を得、これを粉末試料とした。

<カルボン酸（残）基含有量（アセトキシ基含有量）>粉末試料1gを0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液に

10

20

30

40

50

混合し、3日間攪拌した後、遠心分離操作によって得た上澄みをイオンクロマト分析することによって測定した。

＜結晶性＞粉末X線回折により評価した。

＜結晶子径 $D_s(hkl)$ 、 $D_w$ ＞粉末試料の粉末X線回折測定を行い求めた。

【0095】 $D_s(hkl)$ ：Scherrer法(Cauchy関数近似による)によって、得られる各回折面 $(hkl)$ に対して垂直な方向の結晶子径 $D_w$ ：Wilson法を用いて求めた結晶子の大きさ及び格子歪  
＜不純物Hの量＞F以外のハロゲン元素含有量は、粉末試料の蛍光X線分析により、硝酸根、硫酸根含有量はアセトキシ基含有量の分析と同様にしてイオンクロマト分析により求めた。

＜紫外線遮蔽性＞粉末化した試料に関して、拡散反射率測定を行い、波長範囲300～400nmにおいて反射率が実質的に0%となる350nmにおける反射率を $R(350)$ (%)として、反射率が $[R(350)+2]$ (%)となる波長を紫外線透過端 $T_{uv}$ とした。拡散反射率測定は、積分球付属装置((株)島津製作所製のISR-3100)を試料室に取り付けた自記分光光度計((株)島津製作所製のUV-3100)を用いて行った。紫外線遮蔽性は、以下の評価基準にしたがって評価した。

◎： $T_{uv} \geq 374\text{nm}$

○： $370\text{nm} \leq T_{uv} < 374\text{nm}$

×： $T_{uv} < 370\text{nm}$

＜熱線遮蔽性＞粉末拡散反射率測定によって得られる波長1000nmでの反射率を $R(1000)$ とし、波長380～780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(NIR) = R(1000) / R(\lambda_{max})$ を計算した。

＜無色性＞粉末拡散反射率測定によって得られる波長780nmでの反射率を $R(780)$ とし、波長380～780nmでの最大反射率を $R(\lambda_{max})$ としたとき、 $R(BL) = R(780) / R(\lambda_{max})$ を計算した。

＜単分散度＞粒子の生成反応により得られた分散液について、以下の測定装置および測定方法による動的光散乱法で数平均粒径 $D_{dn}$ を求め、 $D_w$ に対する比率( $r = D_{dn} / D_w$ )により、以下の評価基準にしたがって評価した。

【0096】測定装置：大塚電子(株)製のダイミック光散光度計DLS-700

測定方法：分散液を金属酸化物(酸化亜鉛)換算濃度25重量%に減圧加熱濃縮し、遠心分離操作によってケーキを得て、酸化物として0.5gを含むケーキ(酸化亜鉛濃度50～70重量%)を秤取し、ポリエステルポリアミンが0.15重量%溶解したトルエン溶液10gに混合し、1時間マグネテックスターラーで攪拌した後、測定を行った。測定に際して、希釈溶媒としてトルエン

を用いた。

A： $r < 1.5$

B： $1.5 \leq r < 3$

C： $3 \leq r < 5$

D： $5 \leq r$

＜分散液中の粒子濃度＞分散液の一部をろつばに秤量し、溶媒の沸点より40℃低い温度で24時間真空乾燥した後、空气中で600℃1時間加熱して得られた灰分量より求めた。

10 ＜粉末抵抗＞800kg/cm<sup>2</sup>の加圧状態で測定した。

＜金属元素MdおよびMaの含有量および表面処理剤含有量＞蛍光X線分析、原子吸光分析、プラズマ発光分析、重量分析および元素分析で求めた。

＜膜透明性＞酸化亜鉛系粒子を含む分散液を20重量%まで濃縮し、得られた濃縮液を固形分換算で、粒子と同重量のアクリル樹脂バインダーを混合し、3時間攪拌した後、バーコーターを用いて透明なガラス板上に乾燥膜厚5μmとなるように塗布し、100℃で乾燥して、粒子分散膜を表面に有する膜被覆ガラスを得た。この膜被覆ガラスのヘイズを測定し、ヘイズ1%未満を○、ヘイズ1%以上を×と評価した。

## 2. 酸化亜鉛系粒子の製造方法

＜含水量＞メタノール中に亜鉛(系)化合物を混合し、遊離する水をカールフィッシャー法で測定した。結晶水が存在し、室温で遊離しない場合は、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート中に亜鉛(系)化合物を懸濁させて、120℃で1時間加熱処理して、遊離した水分を測定した。これ以外の原料中に含まれる水分と、上記で測定した水分の総和を求め、Znに対するモル比を算出した。

## 3. 実施例で得られた塗工品、樹脂成形品の評価

＜分光特性＞紫外線遮蔽性、可視光透過性は、上記した分光光度計(積分球付き)で波長300～800nmの範囲の光に対する分光透過率を測定して、評価した。

### 紫外線遮蔽性

分光透過率が2%となる波長 $\lambda_a$ を求め、以下の評価基準にしたがって評価した。

◎： $\lambda_a \geq 370\text{nm}$

○： $365\text{nm} \leq \lambda_a < 370\text{nm}$

×： $\lambda_a < 365\text{nm}$

### 可視光透過性

JIS R 3106-1985記載の方法にしたがって、各波長の光に対する透過率と重係数を用いて可視光透過率 $T_v$ を計算して、下記の評価基準にしたがって評価した。

○： $T_v \geq 80\%$

△： $70\% \leq T_v < 80\%$

×： $T_v < 70\%$

50 熱線遮蔽性

波長800～1800nmの光の透過率に対し、JIS R3106-1985の4.4に記載の計算方法(各波長光における係数 $D\lambda \cdot V\lambda$ は付表2の値を使用)を適用して、下記式に従って、熱線透過率(TIR)求\*

$$\text{熱線透過率} = \frac{\sum_{800}^{1800} (E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau(\lambda))}{\sum_{800}^{1800} (E\lambda \cdot \Delta\lambda)}$$

【0098】 $\tau(\lambda)$ : 800～1800nmにおける各透過率

◎: TIR<45%

○: 45%≤TIR<65%

△: 65%≤TIR<80%

×: TIR≥80%

<透明性>濁度計(日本電色工業(株)製NDH-1001 DP)によりヘイズ(実測値)を測定した。

<無色性>目視で無色性を判定し、下記の評価基準にしたがって評価した。

◎: 着色なし

○: 僅かに着色、実用上、問題にならない程度

△: 若干着色

×: 着色目立つ

<表面抵抗>塗膜表面に、金の櫛形電極を蒸着(厚み30nm±5nm)し、温度25℃、相対湿度50%、遮光条件下で1時間放置した後、ケスレー社製エレクトロメーター617型を用いて、同条件下における表面抵抗値を測定(印加電圧0.1V)した。

<耐候性>JIS B 7753-93に記載のサイシャインカーボンアーク灯式耐光性および耐候性試験機を用いて、促進耐候性試験を行った。初期100時間後のヘイズ値および色相を基準にして、さらに240時間試験後のヘイズ値および色相を比較して、下記の評価基準にしたがって評価した。

A: ヘイズの変化が2%未満で、且つ、着色(変色)がない。

B: ヘイズの変化が2%以上、および/または、着色(変色)がある。

<耐汚染性>試験片を屋外で10日間曝し、表面(塗膜形成側)の汚れ具合を相対評価した。

【0099】-実施例1-1-

攪拌機、添加口、温度計、留出ガス出口、窒素ガス導入口を備えた、外部より加熱し得る耐圧100リットルステンレス(SUS316)製反応器、および、添加口にボールバルブを介して直結する添加槽、留出ガス出口に直結する冷却器および留出液トラップを備えた反応装置に、ベンジルアルコール2163部を仕込み、150℃に昇温し、水1.8gを混合した。この反応器に添加槽より酢酸亜鉛無水物粉末(関東化学社製、工業用)202部およびアルミニウムsec-ブトキシド1.23部を含有するベンジルアルコールスラリー(Zn添加液)500部を30秒かけて混合し、昇温して、200℃到

\*め、下記の評価基準にしたがって評価した。

【0097】

【数1】

達後、1時間この温度を保って、粒子分散液1017部が得られた。Zn添加液を混合した時に溶液に含まれる含水量は、Znに対しモル比で0.1であった。また、昇温過程のボトム温度が170℃に達した時点で、カブロン酸を30重量%含有するベンジルアルコール溶液19部を1分間かけて、添加槽からボトムに添加した。

【0100】得られた分散液(d1)は、表3～4に示す物性の酸化亜鉛系粒子(P1)8.0重量%含有するものであった。分散液(d1)の物性および膜透明性を表5に示した。また、分散液(d1)の溶媒は、主に、ベンジルアルコールであったが、この他に酢酸ベンジルが21重量%含まれていた。分散液中の水分量は、0.1重量%未満であった。

【0101】-比較例1-1-

実施例1-1で用いたZn添加液を、酢酸亜鉛2水和物粉末220部、アルミニウムsec-ブトキシド1.23部、酢酸41部、イオン交換水54部およびベンジルアルコール183.77部を混合した添加液500部に変更する以外は、実施例1-1と同様に反応を行い、粒子濃度10重量%の分散液(cd1)を得た。Zn添加液を混合した時に溶液に含まれる含水量は、Znに対しモル比で5.1であった。分散液(cd1)は、表3～4に示す物性の酸化亜鉛系粒子(CP1)を含有するものであった。分散液(cd1)の物性および膜透明性を表5に示した。

【0102】-実施例1-2-

実施例1-1で、アルミニウムsec-ブトキシド1.23部の代わりに、酢酸インジウム2水和物10.75部を用いる以外は、実施例1-1と同様に反応を行い、粒子濃度7.5重量%の分散液(d2)を得た。Zn添加液を混合した時に溶液に含まれる含水量は、Znに対しモル比で0.18であった。分散液(d2)は、表3～4に示す物性の酸化亜鉛系粒子(P2)を含有するものであった。分散液(d2)の物性および膜透明性を表5に示した。

【0103】-比較例1-2-

比較例1-1で、アルミニウムsec-ブトキシド1.23部の代わりに、酢酸インジウム2水和物10.75部を用いる以外は、比較例1-1と同様に反応を行い、粒子濃度9.7重量%の分散液(cd2)を得た。Zn添加液を混合した時に溶液に含まれる含水量は、Znに対しモル比で5.2であった。分散液(cd2)は、表3～4に示す物性の酸化亜鉛系粒子(CP2)を含有す

るものであった。分散液（cd2）の物性および膜透明性を表5に示した。

【0104】－実施例1-3～1-11－  
実施例1-1と同様の反応器を用いて、表1～2に示した亜鉛化合物、温度条件等で、反応を行い、それぞれ、酸化亜鉛系粒子（P3）～（P11）を含有する分散液（d3）～（d11）を得た。上記で得られた酸化亜鉛系粒子（P3）～（P11）の物性を、それぞれ、表表\*

\*3～4に示した。分散液（d3）～（d11）およびその膜透明性を、それぞれ、表5に示した。

【0105】酸化亜鉛系粒子（P7）～（P11）は、表2に記載の表面処理剤で処理されており、その表面は光触媒不活性な水酸化物モノマー、オリゴマーまたは酸化物の薄い膜で処理されている。

【0106】

【表1】

	亜鉛化合物	金属元素（Md） の化合物	他の の添 加金 属Ma	混合比（モル%）		亜鉛化合物		アルコール	アルコール/Zn （モル比）
				Md/ Zn	Ma/ Zn	添加の 形態	溶媒		
実施例1-1	酢酸亜鉛無水物	7μmsec-ブチド	—	0.5	—	懸濁液	同右	ベンジルアルコール	20
実施例1-2	酢酸亜鉛無水物	酢酸インジウム水和物	—	4	—	懸濁液	同右	ベンジルアルコール	20
実施例1-3	β型酢酸亜鉛無水物	ガリウムトリエチド	—	1.5	—	粉末	無し	フェニルアルコール	8
実施例1-4	β型酢酸亜鉛無水物	インジウムトリブチド	—	1.7	—	懸濁液	同右	フェニルアルコール	20
実施例1-5	塩基性酢酸亜鉛	酢酸インジウム水和物	—	3.8	—	懸濁液	同右	フェニルアルコール	20
実施例1-6	塩基性酢酸亜鉛	酢酸インジウム水和物	—	1.5	—	懸濁液	同右	n-ブタノール	20
実施例1-7	酢酸亜鉛無水物	7μmsec-ブチド	—	0.5	—	懸濁液	同右	フェニルアルコール	5
実施例1-8	酢酸亜鉛無水物	テトラ-ブチド	—	0.3	—	懸濁液	同右	n-ブタノール	25
実施例1-9	酢酸亜鉛無水物	7μmsec-ブチド	Mg	2	0.02	懸濁液	同右	フェニルアルコール	15
実施例1-10	酢酸亜鉛無水物	酢酸インジウム水和物	Ba	2.5	0.2	懸濁液	同右	n-ブタノール	15
実施例1-11	酢酸亜鉛無水物	ガリウムトリエチド	—	3	—	懸濁液	同右	シロヘキサン	20
比較例1-1	酢酸亜鉛2水和物	7μmsec-ブチド	—	0.5	—	懸濁液	*1	ベンジルアルコール	20
比較例1-2	酢酸亜鉛2水和物	酢酸インジウム水和物	—	4	—	懸濁液	*1	ベンジルアルコール	20

【0107】

※ ※ 【表2】

	含水量 水/Zn モル比	混合時の温度（℃）		混合 方法	反応 圧力	混合後の加熱条件 （℃×hr）	表面処理剤/Zn （モル%）	添加剤
		アルコール	亜鉛化合物					
実施例1-1	0.1	150	常温	B	常圧	200×1	—	硝酸
実施例1-2	0.18	150	常温	B	常圧	200×1	—	硝酸
実施例1-3	0.1	120	常温	A	加圧	200×5	—	硝酸
実施例1-4	0.01	130	90	A	加圧	250×2	—	硝酸
実施例1-5	0.3	170	95	B	加圧	280×2	—	硝酸
実施例1-6	0.01	100	100	B	加圧	170×5	—	硝酸
実施例1-7	0.1	170	常温	C	加圧	200×5	フェニルアルコール 0.5	—
実施例1-8	0	100	100	C	加圧	150×5	フェニルアルコール 2	—
実施例1-9	0.02	170	常温	D	加圧	170×5	酢酸第1スズ 0.5	硝酸
実施例1-10	0.03	100	100	E	加圧	220×10	7μmsec-ブチド 5	—
実施例1-11	0.01	120	常温	C	加圧	250×5	インジウムトリブチド 5	硝酸
比較例1-1	5.1	150	常温	B	常圧	200×1	—	硝酸
比較例1-2	5.2	150	常温	B	常圧	200×1	—	硝酸

【0108】（表1および2の注）

\*1：酢酸水溶液を含有したベンジルアルコール

1. 亜鉛化合物として用いた酢酸亜鉛無水物は、市販品

を粉碎した後に使用した。その比表面積は、13m<sup>2</sup>/gであった。

2. 上記混合方法は、亜鉛化合物と、金属元素（Md）

の化合物と、アルコールとを混合する方法であり、以下のA～Eのいずれかの方法で行った。

A：アルコールに亜鉛化合物を添加した後、酸化亜鉛系粒子が析出するまでの間にMdの化合物をさらに添加する。

B：亜鉛化合物およびMdの化合物を混合して得られた混合物を、アルコールに添加する。

C：アルコール中にMdの化合物を溶解させておいて、亜鉛化合物をさらに添加する。

D：アルコールに亜鉛化合物を添加した後、酸化亜鉛系粒子が析出するまでの間に、Mdの化合物およびMaの化合物（Maの酢酸塩）をさらに添加する。

E：亜鉛化合物、Mdの化合物およびMaの化合物（Maの酢酸塩）を混合して得られた混合物を、アルコール＊

＊に添加する。

【0109】3．表面処理剤は、溶媒と同じアルコールに溶解させ、50％の濃度に調整し、粒子が析出してから1時間後に添加する。

4．添加剤はカルボキシル基含有化合物であり、溶媒と同じアルコールに溶解させ、30％の濃度に調整し、粒子が析出してから5分後に添加する。添加量はZnに対し5モル％である。

【0110】5．亜鉛化合物の添加形態が懸濁液の場合は、亜鉛化合物の固形分濃度が、40重量％のスラリーを用いた。

【0111】

【表3】

	粒子	Md	Md/ Zn 原子%	粒子物性(1)				
				Dw (nm)	Ds(002)/ Ds(100)	Tl <sub>uv</sub> (nm)	R(NIR)	R(BL)
実施例1-1	P1	Al	0.5	11	0.59	375	0.85	0.99
実施例1-2	P2	In	4	18	0.75	372	0.14	0.40
実施例1-3	P3	Ga	1.5	14	0.68	373	0.51	0.33
実施例1-4	P4	In	1.7	18	0.77	373	0.20	0.38
実施例1-5	P5	Al	1	11	0.58	375	0.83	0.96
実施例1-6	P6	In	3.8	9	0.55	373	0.05	0.51
		Al	0.5					
実施例1-7	P7	Ge	1.2	19	0.88	371	0.80	0.64
実施例1-8	P8	Sn	0.3	20	0.74	373	0.91	0.99
実施例1-9	P9	Al	2	9	0.56	375	0.76	0.55
実施例1-10	P10	In	2.5	17	0.8	373	0.17	0.40
実施例1-11	P11	Ga	3	12	0.63	373	0.22	0.50
比較例1-1	CP1	Al	0.45	15	0.82	<370	0.92	—
比較例1-2	CP2	In	3.8	23	0.76	<370	0.25	—

【0112】

【表4】



	粒子物性 (2)			
	粉末抵抗 $\rho_B$ ( $\Omega \text{ cm}$ )	7価鉛 基/Zn 量 ( $\text{EA}\%$ )	金属Ma/Zn 原子%	表面処理剤 Ms/Zn (原子%)
実施例1-1	$4 \times 10^4$	3.2	—	—
実施例1-2	$8 \times 10^3$	2.5	—	—
実施例1-3	$1 \times 10^3$	2.0	—	—
実施例1-4	$6 \times 10^4$	1.5	—	—
実施例1-5	$9 \times 10^3$	3	—	—
実施例1-6	$7 \times 10^2$	3.8	—	—
実施例1-7	$2 \times 10^7$	1.8	—	Si: 0.5
実施例1-8	$> 10^8$	1.5	—	Si: 2
実施例1-9	$5 \times 10^3$	4.2	Mg 0.01	Sn(II): 0.5
実施例1-10	$> 10^8$	2.9	Ba 0.09	Al: 5
実施例1-11	$3 \times 10^2$	3.5	—	In: 5
比較例1-1	—	—	—	—
比較例1-2	—	—	—	—

【0113】不純物Hの量は、いずれの粒子もZnに対し0.001モル%未満であった。

【0114】

【表5】

	分散液	分散液中の粒子濃度 (wt%)	分散液物性	
			単分散度	膜透明性
実施例1-1	d1	8	B	○
実施例1-2	d2	7.5	A	○
実施例1-3	d3	15.7	B	○
実施例1-4	d4	10.5	B	○
実施例1-5	d5	7.8	B	○
実施例1-6	d6	13.2	A	○
実施例1-7	d7	20.1	B	○
実施例1-8	d8	7.5	B	○
実施例1-9	d9	7	A	○
実施例1-10	d10	11	A	○
実施例1-11	d11	8.8	A	○
比較例1-1	cd1	—	D	×
比較例1-2	cd2	—	C	×

【0115】—実施例2-1—

実施例1-1で得られた分散液(d1)を遠心分離して、粒子濃度50重量%のケーキを得た。このケーキをトルエン中に粒子濃度7重量%となるように再分散させ、再び、遠心分離して、再度得られたケーキをトルエンに分散させて、粒子濃度40重量%のトルエン分散体(DE1)を調製した。

【0116】—実施例2-2～2-8および比較例2-1～2-2—

30 表6に示した分散液および溶媒を用い、表6に示す調製方法で、それぞれ、分散体を調製した。なお、実施例2-8では、可塑剤を溶媒して用いた。

【0117】

【表6】

	原料 の分 散液	得ら れた 分散 体	分散体 主溶媒	分散体の製法	粒子 濃度 (wt%)
実施例2-1	d1	DE1	トルエン	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40
実施例2-2	d2	DE2	MEK	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40
実施例2-3	d5	DE5	トルエン	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40
実施例2-4	d6	DE6	n-ブチル 酢酸ブチル	加熱濃縮および加熱溶媒置換	20
実施例2-5	d9	DE9	水-IPA	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40
実施例2-6	d10	DE10	酢酸ブチル	加熱濃縮および加熱溶媒置換	30
実施例2-7	d11	DE11	IPA	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	60
実施例2-8	d11	DE11	ジカドレート	加熱溶媒置換	10
比較例2-1	cd1	CDE1	トルエン	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40
比較例2-2	cd2	CDE2	MEK	遠心分離操作、分散操作により溶媒置換	40

## 【0118】-実施例3-1-

分散体（DE1）にバインダー樹脂として、表7に示すアクリル樹脂溶液（B1）を添加混合し、サンドミルを用いて分散処理した。さらに、硬化剤としてのイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナートを添加混合し、25℃で30分間攪拌して、塗料（1）を調製した後、これをPETフィルムに塗布し、熱風乾燥機で90℃で2分間乾燥して、フィルム状の塗工品（1）を得た。塗工品（1）の評価結果を表8に示した。

## 【0119】-実施例3-2～3-3および比較例3-\*

## 20×1～3-2-

実施例3-1と同様にして、表7に示したバインダー樹脂、実施例2で製造した各分散体、必要に応じて硬化剤、硬化触媒からなる、塗料（2）～（3）および塗料（c1）～（c2）を調製し、実施例3-1と同様にして、フィルム状の塗工品（2）～（3）および塗工品（c1）～（c2）を得た。これらの塗工品の評価結果を表8に示した。

## 【0120】

## 【表7】

バインダー樹脂	樹脂名称	性状、架橋点およびその密度	数平均分子量	溶媒 固形分濃度 (重量%)	備考
B1	アクリル樹脂	水酸基価：50	8000	トルエン/ブチル (9:1) 50	酸価：2
B2	ポリエステル樹脂	水酸基価：5	16000	トルエン-MEK (8:2) 30	酸価：1.5
B3	フッ素樹脂	水酸基価：52	7000	キシレン 60	7-オクチルシランとヘキサフルオロイソプロパノール共重合体
B4	ウレタン用アクリル樹脂	水酸基価：250	20000	酢酸エチル 40	
B5	アクリルシリコン樹脂	トリメチルシリル基 0.25mmol/g	12000	トルエン-酢酸ブチル 50	
B6	シリコンエポキシ誘導体	メチルシリル基 8.2mmol/g	2000	イソプロパノール (IPA) 70	テトラメチルシラン-メチルトリメチルシラン共加水分解縮合物
B7	シリカゾル	シラン基 8.2mmol/g	—	イソプロパノール (IPA) 20	平均粒子径10nm
B8	水溶性アクリル樹脂	pH8 常温乾燥型	—	IPA-水 40	
B9	水溶性アクリル樹脂	pH9 高温焼付型	—	ブチルアルコール 40	

## 【0121】

## 【表8】

	塗料原料		粒子濃度 ／固 形分 重量 %	基材、厚み	基材の 透明性 ヘイズ (%)	乾燥 膜厚 μm	塗工品の評価結果					
	分散 体	バイン ダ－樹 脂					紫外 線遮 蔽性	熱線 遮蔽 性	透明 性ヘ イズ 値%	可視 光透 過性	無色 性	耐候 性
実施例3-1	DE1	B1	25	PETフィルム, 25 μm	2	14	◎	△	2.2	○	◎	B
比較例3-1	CDE1	B1	25	PETフィルム, 25 μm	2	14	×	×	>3	△	×	B
実施例3-2	DE2	B2	75	PETフィルム, 50 μm	0.3	4.8	◎	◎	0.5	○	○	B
比較例3-2	CDE2	B2	75	PETフィルム, 50 μm	0.3	4.8	×	○	>1	○	×	B
実施例3-3	DE10	B4	60	PETフィルム, 50 μm	0.3	11	◎	◎	0.3	○	◎	A

## 【0122】(表8の注)

1. 硬化剤としてイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナートを使用し、バインダー樹脂の水酸基量と当量となるように添加した。

2. 各塗料中に含まれる固形分濃度は、いずれも、50重量%である。

3. 塗料を塗布後、いずれも、90℃で2分間、熱風乾燥した。

【0123】表8から、塗工品(1)は、塗工品(c1)と比較して、紫外線遮蔽性および透明性に優れる。塗工品(2)は、塗工品(c2)と比較して、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性および透明性に優れる。塗工品(3)は、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性および透明性に優れ、さらに、耐候性にも優れる。また、塗工品(1)～(3)の塗膜側の表面抵抗を評価した結果、塗工品(1)では $10^{13} \Omega/\square$ オーダー、塗工品(2)では帯電防止レベル( $10^6 \sim 10^9 \Omega/\square$ オーダー)、塗工品(3)では静電防止レベル( $10^{10} \sim 10^{11} \Omega/\square$ オーダー)であった。

## 【0124】-実施例3-4～3-5-

実施例3-1と同様にして、分散体(DE5)にバインダー樹脂として、表7に示すフッ素樹脂溶液(B3)を添加混合し、サンドミルを用いて分散処理した。さらに、硬化剤としてのイソシアヌレート変性ヘキサメチレ

＊ンジイソシアナートを添加混合し、25℃で30分間攪拌して、塗料(4)～(5)を調製した後、これをフッ素フィルムに塗布し、熱風乾燥機で105℃で2分間乾燥して、フィルム状の塗工品(4)～(5)を得た。これらの塗工品の評価結果を表9に示した。

## 【0125】-比較例3-3-

分散体(DE5)を用いない以外は実施例3-4と同様にして、塗料(c3)を調製し、実施例3-4と同様にして、フィルム状の塗工品(c3)を得た。これらの塗工品の評価結果を表9に示した。塗工品(c3)は絶縁性であったが、塗工品(4)～(5)は、帯電防止性および静電防止性を有していた。また、耐汚染性は、塗工品(4)>塗工品(5)>塗工品(c3)の順番に低下した。

## 【0126】-実施例3-6-

表9に示す塗料(6)を、実施例3-4と同様にして調製し、塩化ビニルフィルムに塗布し、熱風乾燥機で105℃で2分間乾燥して、フィルム状の塗工品(6)を得た。これらの塗工品の評価結果を表9に示した。塗工品(6)は、帯電防止性を有し、塗膜が形成されていない塩化ビニルフィルム(比較例3-4)と比較して、耐汚染性が改善された。

## 【0127】

## 【表9】

	塗料原料		粒子濃度 ／固 形分 重量 %	基材	基材の 透明性 ヘイズ (%)	乾燥 膜厚 μm	塗工品の評価結果					
	分散 体	バイン ダ－樹 脂					紫外 線遮 蔽性	透明 性ヘ イズ 値%	可視 光透 過性	無色 性	表面抵抗 ( $\Omega/\square$ )	耐汚 染性
実施例3-4	DE5	B3	80	フッ素フィルム	2	1.5	◎	1.9	○	◎	$3 \times 10^8$	○
実施例3-5	DE5	B3	60	フッ素フィルム	2	5	◎	1.9	○	◎	$3 \times 10^{11}$	△
比較例3-3	—	B3	0	フッ素フィルム	2	1.5	×	2	○	◎	$>10^{14}$	×
実施例3-6	DE9	B8	75	塩化ビニル	5	2.2	◎	5	○	◎	$7 \times 10^7$	○
比較例3-4	—	—	—	塩化ビニル	5	0	×	5	○	◎	—	×

## 【0128】(表9の注)

1. 実施例3-4~3-5および比較例3-3では、硬化剤としてイソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナートを使用し、バインダー樹脂の水酸基量と当量となるように添加した。

2. 各塗料中に含まれる固形分濃度は、いずれも、40重量%である。

【0129】3. 基材の厚みは、フッ素フィルムでは70μm、塩化ビニルフィルムでは100μmであった。

4. 塗料を塗布後、いずれも、105℃で2分間、熱風乾燥した。

\*

	塗料原料		粒子濃度 ／固形分 重量 %	固形分濃度 ／塗料 重量 %	基材	基材の 透明性 ヘイズ (%)	乾燥 膜厚 μm	塗工品の評価結果					
	分散 体	バイン ダー 樹脂						紫外 線遮 蔽性	熱線 遮蔽 性	透明 性ヘ イズ 値%	可視 光透 過性	無色 性	耐候 性
実施例3-7	DE6	B5	80	20	PC板	3	4.2	◎	◎	3	○	○	B
実施例3-8	DE6	B6+B7	72	30	ガラス板	0	2.7	◎	◎	0.1	○	○	A
実施例3-9	DE11	B9	50	50	ガラス板	0	10.1	◎	◎	0.1	○	◎	A

## 【0132】(表10の注)

1. 実施例3-7では硬化触媒としてジブチルスズジラウレートを用い、実施例3-9では硬化剤としてメラミン樹脂を用いた。

2. 基材の厚みは、ポリカーボネート樹脂板(PC板)では3mm、ガラス板では1.5mmであった。

【0133】3. 塗料を塗布後、実施例3-7では、1) 常温60時間後、2) 100℃で2時間乾燥した。実施例3-8では、1) 常温60時間後、2) 100℃で2時間乾燥し、3) 窒素雰囲気下、300℃で1時間焼き付けた。実施例3-9では、180℃で20分間焼き付けた。

## -実施例3-10-

実施例2-8で得られた分散体(DP11)21部を、ジオクチルフタレート20部に混合し、この混合物をポリビニルブチラル樹脂100部に混合、混練して、粒子を1.5重量%分散含有した樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を押出し成形機で成形し、厚み0.8mmのポリビニルブチラルシートを得た。

【0134】このシートを厚み3mmの板ガラスに挟み、減圧下、100℃で1時間保持した後、常温にしてからオートクレーブ装置に入れ、圧力8kg/cm<sup>2</sup>、温度130±7℃で、30分間処理して、積層ガラスを得た。この積層ガラスは、紫外線遮蔽性の透明合わせガラスであり、紫外線遮蔽性が◎、可視光透過性が◎、透明性がヘイズ0.3%であった。

## 【0135】-実施例3-11-

実施例2-4で得られた分散体(DE6)にテトラエト

## \* -実施例3-7~3-9-

表10に示す塗料(7)~(9)を、実施例3-4と同様にして調製し、基材に塗布し、乾燥して、塗工品(7)~(9)を得た。これらの塗工品の評価結果を表10に示した。

【0130】これらの塗工品は、いずれも、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性、透明性および無色性に優れるものであった。

## 【0131】

【表10】

キシシランを、酸化亜鉛系粒子/SiO<sub>2</sub>=95/5(重量比)、全固形分濃度20重量%の塗布液を調製した。この塗布液を、予め、シリカ膜が形成されたガラス板に塗布し、100℃で、乾燥した後、窒素雰囲気下、600℃で1時間加熱処理して、酸化物膜が形成されたガラス板を得た。

【0136】このガラス板は、膜厚1.6μmであり、表面抵抗が4×10<sup>8</sup>Ω/□、紫外線遮蔽線が◎、熱線遮蔽性が◎、透明性がヘイズ0.1%以下、無色性が◎であった。

## -実施例3-12-

実施例2-5で得られた水系の分散体(DE9)とアクリル樹脂エマルジョンを混合して、塗料を調製した。この塗料に含まれる固形分中の粒子の濃度は、20重量%であった。この塗料にナイロン繊維を浸漬し、乾燥させて、粒子目付量3g/m<sup>2</sup>の繊維を得た。この繊維は、帯電防止性および耐候性に優れるものであった。

## 【0137】-実施例3-13-

実施例1-4で得られた分散液(d4)をエバポレータを用いて減圧濃縮して、さらに乾固させて、80℃で真空乾燥させて、粒子粉体を得た。この粒子粉体3部およびポリカーボネート樹脂ベレット1000部を熔融混練して、粒子が0.3重量%分散含有した組成物を得た。この組成物をシート状に押出し成形して、厚さ3mmのポリカーボネートシートを得た。

【0138】得られたポリカーボネートシートは、紫外線遮蔽性が◎、可視光透過性が○、熱線遮蔽性が◎であった。

## －実施例3－14－

実施例2－5で得た分散体（DE6）250部と、アクリル樹脂（OHV50／樹脂、固形分樹脂濃度50重量％）60部、硬化剤樹脂（イソシアヌレート変性ヘキサメチレンジイソシアナート、NCO基23重量％含有）5部からなる塗料を調製した。この塗料を厚さ25μmのPETフィルム（基材フィルム）の片面（コロナ処理済）に、グラビアコート法で、乾燥膜厚4.3μmJなるように成膜、乾燥（95℃、2分間）して、粒子分散被膜を設けたPETフィルムを得た。

【0139】次に、この粒子分散被膜を設けたPETフィルムの分散膜側に、アクリル系粘着剤をコンマコーターで、乾燥膜厚16μmとなるように塗工した。この塗工面に、離型処理したPETフィルム（剥離フィルム、厚み50μm）を張り合わせて基材フィルム、酸化亜鉛系微粒子分散層、粘着剤層、剥離フィルム層からなる積層フィルムを得た。

【0140】この積層フィルムは、紫外線遮蔽性に優れた粘着性の積層フィルムであり、紫外線遮蔽性が◎、可視光透過性が○、熱線遮蔽性が◎、透明性がヘイズ4％未満、無色性が◎であった。 \*

## ＊－実施例3－15－

実施例3－14において、基材フィルムとして、あらかじめ、紫外線硬化型のウレタンアクリレート樹脂からなるハードコート層（被膜厚2μm）を形成してなるPETフィルムを使用し、ハードコート層の片面に、実施例3－14と同様にして、順次、酸化亜鉛系微粒子分散層、粘着剤層、剥離フィルム層を形成した積層フィルムを得た。この積層フィルムは、紫外線遮蔽性、熱線遮蔽性、透明性、耐光性、耐候性および耐擦傷性に優れるものであった。

【0141】

【発明の効果】本発明にかかる酸化亜鉛系粒子は、紫外線遮蔽性または熱線遮蔽性に優れた新規な粒子である。本発明にかかる酸化亜鉛系粒子の製造方法は、上記酸化亜鉛系粒子を再現性良く、しかも、効率よく製造することができる。

【0142】本発明にかかる酸化亜鉛系粒子含有組成物は、紫外線遮蔽性または熱線遮蔽性に優れた塗膜等を形成できる。本発明にかかる塗装品は、紫外線遮蔽性または熱線遮蔽性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 上田 弓子  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

Fターム(参考) 4G047 AA04 AB02 AC03 AD03  
4J037 AA11 CA09 CA15 CB04 CB05  
CB09 DD03 DD27 EE03 EE25  
EE28 EE43 FF02  
4J038 BA011 BA051 BA081 BA091  
BA231 CA011 CA021 CA041  
CA071 CB101 CB171 CC041  
CD091 CG071 CG141 CG151  
CJ291 CM031 CR011 DA021  
DA031 DA101 DA111 DB001  
DD181 DD231 DG001 DH001  
DL031 HA216 KA12 KA14  
KA20 NA15 NA19 NA20 PA19

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成13年8月28日(2001. 8. 28)

【公開番号】特開2000-119018(P2000-119018A)  
 【公開日】平成12年4月25日(2000. 4. 25)  
 【年通号数】公開特許公報12-1191  
 【出願番号】特願平10-293458  
 【国際特許分類第7版】

C01G 9/02

C09C 1/04

C09D 5/32

C09K 3/00 104

【F I】

C01G 9/02 A  
 B

C09C 1/04

C09D 5/32

C09K 3/00 104 Z

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月1日(2000. 11. 1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】添加元素であるMdとしては、B、Al、Ga、In、Tl、C、Si、Ge、Sn、Pb等のIIIB族元素およびIVB族元素の他、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、La、Ce、Sb等が挙げられる。これらのうちでも、Al、GaおよびInから選ばれた少なくとも1種が好ましく、導電性および熱線遮蔽性が高まる。相乗効果によってそれぞれを単独で添加する場合よりも、無色透明性、熱線遮蔽性および導電性がさらに高くなるので、Mdは2種類以上からなると好ましく、そのうちの少なくとも1種がAl、GaおよびInから選ばれるとさらに好ましく、2種がAl、GaおよびInから選ばれると最も好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】アルコールの配合量については、特に限定はないが、亜鉛系化合物の亜鉛原子に対するモル比で1～30倍量とすることが好ましく、5～25倍量とすることがさらに好ましい。亜鉛系化合物とMd系化合物とアルコールと混合する際、アルコールは常圧または加圧下で加熱されており、その温度は、好ましくは100～250℃、さらに好ましくは120～200℃、最も好ましくは150～200℃である。アルコールが加熱されていると、亜鉛系化合物とMd系化合物から酸化亜鉛系粒子への転換反応速度が速くなり、そのため、2次凝集が抑制され、結晶子径の揃った粒子が生産性よく得られるようになる。さらに、亜鉛系化合物をアルコールに混合した後、粒子が生成するまでの間の温度を、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは120℃以上、最も好ましくは150℃以上に維持すると、上記と同様の理由で好ましい。ここで、亜鉛系化合物を加熱されたアルコールに混合すると、顕熱効果によってアルコールの温度が低下するが、低下温度を、好ましくは20℃以下、さらに好ましくは10℃以下に抑制するのがよい。抑制の方法としては、亜鉛系化合物またはこれを含む溶液を予め加熱しておくのが好ましく、その加熱温度は、好ましくは50～100℃であり、100℃超であると、亜鉛系化合物が変質する場合がある。